

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-180456

(43)Date of publication of application : 28.06.1994

(51)Int.Cl.

G02F 1/1339

(21)Application number : 05-160975

(71)Applicant : SEKISUI FINECHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1993

(72)Inventor : YAMADA TOICHI

(30)Priority

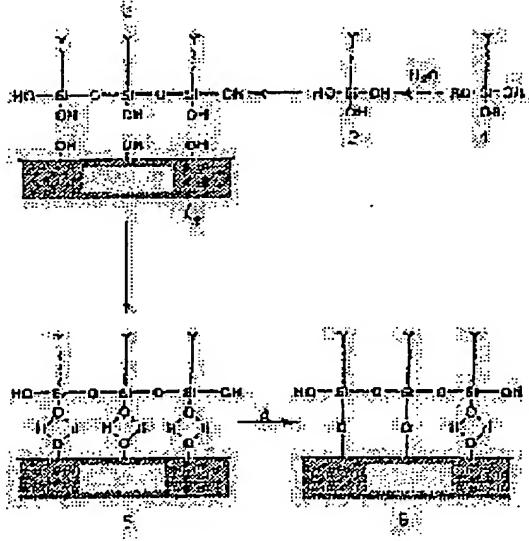
Priority number : 04275782 Priority date : 14.10.1992 Priority country : JP

(54) SPACER FOR LIQUID CRYSTAL DEVICE AND LIQUID CRYSTAL DEVICE USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To orient liquid crystal molecules perpendicularly and to prevent abnormal orientation of liquid crystal molecules in the interface between the liquid crystal molecules and spacers by coating the surface of the spacer with a thin film consisting of a specified silane coupling material.

CONSTITUTION: Halogen atom and/or alkoxy groups in a silane coupling agent 1 are hydrolyzed to produce substd. silanoles 2. In formula, Y represents groups having 1 to 5 Debye units dipole moment. Then the substd. silanoles 2 are condensed to produce a condensate 3. Hydroxyl groups in the condensate form a hydrogen bonded body with hydroxyl groups on the surface of a spacer or surface of a titanium oxide layer formed on the surface of the spacer 4. By heat treating the hydrogen bonded body 5, the bonded body 5 is changed into Si-O couplings which are firmly bonded to produce a bonded body 6. Thus, a thin film produced from the silane coupling agent is formed on the surface of the spacer 4. Thereby, by using this spacer for a liquid crystal device, liquid crystal molecules can be perpendicularly oriented.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.11.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.12.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-180456

(43) 公開日 平成6年 (1994) 6月28日

(51) Int. Cl. 6

G 02 F 1/1339

識別記号

5 0 0

府内整理番号

7348-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平5-160975

(22) 出願日

平成5年 (1993) 6月30日

(31) 優先権主張番号

特願平4-275782

(32) 優先日

平4 (1992) 10月14日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000198798

積水フайнケミカル株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 山田 都一

滋賀県栗太郡栗東町小柿405-9

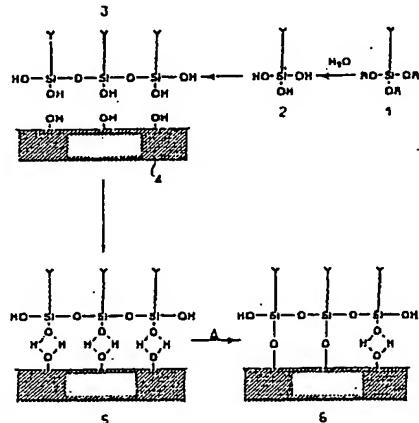
(74) 代理人 弁理士 大西 浩

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子用スペーサ及びそれを用いた液晶表示素子

(57) 【要約】

【目的】 液晶とスペーサの界面における液晶分子の異常配向を防止し得る液晶表示素子用スペーサ及びこのスペーサを用いて液晶表示素子を得る。

【構成】 1～5 デバイのダイポールモーメントを有する基を持つシランカップリング剤及び疎水性の炭化水素基を有するシランカップリング剤からなる薄膜により表面が被膜されてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ及びそれを用いた液晶表示素子。



EPD4-0176-00W0-
T0
04.9.14
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1～5デバイのダイポールモーメントを有する基を持つシランカップリング剤からなる薄膜により表面が被膜されてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ。

【請求項2】 一般式(1)及び(2)で表されるシランカップリング剤からなる薄膜により表面が被膜されてなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ。

$R^1 Si X_3$ (1)

(但し、 R^1 は、1～5デバイのダイポールモーメントを有する基を表し、 X は、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。)

$R^2 Si X_3$ (2)

(但し、 R^2 は、炭素数1～20の炭化水素基を表し、 X は、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。)

【請求項3】 一対の対向する透明基板と、該透明基板のそれぞれの対向する面上に設けられた絶縁膜と、該絶縁膜のそれぞれの上に設けられた透明導電膜と、該透明導電膜のそれぞれの全面上に設けられた配向膜と、該対向する配向膜間に混在する液晶と、請求項1又は2記載の液晶表示素子用スペーサとからなる液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、界面における液晶分子の垂直配向を促進し、液晶分子の異常配向を防止することができ、且つ、水により分散され得る液晶表示素子用スペーサー及び該液晶表示素子用スペーサが用いられる液晶表示素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示素子において、液晶とスペーサとの界面で液晶分子の配向が変則的になり、表示品質を低下させる虞れがあることは以前より周知であった。特に最近多用されているスーパーツイステッドネマチック液晶(STN液晶)を用いた液晶表示素子においては、上記液晶の異常配向現象が起こりやすい。

【0003】 上記異常配向が起こると、液晶表示素子を点灯作動させた時に、スペーサの周囲にドメインと呼ばれる白い領域が出現する。このドメインが多くのスペーサの周囲に発生すると、互いに繋がって、あたかも白い線が多くのスペーサを連結しているように見えることになる。この白い線は、ディスクリネーション線と呼ばれ、液晶分子の異常配向を特徴付けるものとしてよく知られている。このディスクリネーション線が多く現れるとき、液晶表示素子の表示品質を著しく低下させることになる。

【0004】 上記ディスクリネーション線は、液晶とスペーサとの界面で液晶分子が垂直に配向し、異常配向が解消することにより消失することもまた周知であった。液晶分子とスペーサとの界面における液晶分子の垂直配向を促進させるために、例えば、特開昭57-613号

公報、特開昭64-59212号公報、特開平2-23317号公報、特開平2-297523号公報、特開平3-69917号公報等において、スペーサの表面をシランカップリング剤などで処理し、垂直配向を促進させる方法が提案されている。

【0005】 また、従来よりスペーサを基板に分散するときには、分散媒としてフレオナー113等が多用されてきたが、フロン系ガスによるオゾン層の破壊が問題となってきた今日では、フレオナー113の使用が厳しく規制されるようになり、その代替品として水を分散媒に用いる水分散が行われるようになってきている。

【0006】 上記水分散を行うには、スペーサ自体が水に容易に分散しなければならないが、通常のスペーサ、特にプラスチック系のスペーサは水に分散しにくい傾向があり、この点を改良するために、例えば、特開平4-96902号公報において、架橋性単量体及び非架橋性単量体を懸濁重合させてスペーサを調製するとき、親水性単量体を添加することにより得られる水分散性の著しく向上したスペーサが提案されている。

【0007】 また、特願平3-30735号明細書において、活性酸素でスペーサの表面を酸化して極性基を生成させ、親水性を付与する方法が提案され、特願平3-180968号明細書において、スペーサの表面をアルミニウムアルコキシドの重総合物薄膜で被覆することにより親水性を付与する方法が提案されている。

【0008】 上述の通り、異常配向の防止に有効なスペーサ及び親水性のスペーサは、従来より個々に提案されてきたが、異常配向防止効果と親水性とを併せ持つスペーサはこれまで全く提案されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の状況に鑑み、液晶分子を垂直配向させることにより、液晶分子とスペーサとの界面における液晶分子の異常配向を防止することができ、且つ、親水性である液晶表示素子用スペーサ及び該液晶表示素子用スペーサが用いられてなる液晶表示素子を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 請求項1記載の発明は、1～5デバイのダイポールモーメントを有する基を持つシランカップリング剤からなる薄膜により表面が被膜されてなる液晶表示素子用スペーサである。

【0011】 上記ダイポールモーメントの値は、小さくなると液晶表示素子用スペーサと液晶分子との界面における液晶分子の垂直配向が起こり難くなり、大きくなると液晶表示素子用スペーサの周辺に弱い電場が生じ、液晶表示素子に電圧を印加した時の液晶分子の正常な配向が妨げられるため、1～5デバイに限定される。

【0012】 上記ダイポールモーメントの値が1～5デバイである基としては、例えば、アセトキシ基、アミド基、アルデヒド基、エポキシ基、シアノ基、スルホン

基、スルホニル基、ハロゲノアルキル基、ピリジン基、ニトロ基、ラクトン基等が挙げられる。

【0013】上記シランカップリング剤としては、例えば、2-アセトキシエチルトリメトキシシラン、2-アセトキシエチルトリクロロシラン、2-アセトキシエチルメチルジクロロシラン、2-アセトキシプロピルメチルジクロロシラン、アセトキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシラン、N-グリシル-N,N-ビス[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]アミン、N-グリシル-N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-シアノブチルトリクロロシラン、2-シアノエチルメチルジクロロシラン、2-シアノエチルトリメトキシシラン、シアノメチルフェネチルトリエトキシシラン、3-シアノプロピルトリクロロシラン、3-シアノプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロロシラン、ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルメチルジメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルメチルジクロロシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、トリエトキシシリルプロピル-p-ニトロベンズアミド、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-2,4-ジニトロフェニルアミン、β-トリメトキシシリルエチル-2-ビリジン、2-[2-(トリクロロシリル)エチル]ビリジン、4-[2-(トリクロロシリル)エチル]ビリジン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-p-ニトロベンツアミド等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよいし併用されてもよい。

【0014】本発明において使用されるシランカップリング剤の使用量は、スペーサ1重量部に対して、0.01~1.0重量部が好ましく、より好ましくは0.005~1重量部である。

【0015】請求項1記載の発明の液晶表示用スペーサの作製方法としては、例えば、上記シランカップリング剤を適当な溶剤に溶解した溶液に、スペーサを浸漬して加温し、濾過後加熱乾燥させて、スペーサの表面にシランカップリング剤の被膜を形成する方法が挙げられる。上記スペーサは、有機物からなるものであってもよいし、無機物からなるものであってもよく、それらが着色

されたものであってもよい。

【0016】上記有機物からなるスペーサとしては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼンースチレン共重合体、ジビニルベンゼンーアクリルエステル共重合体、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアネート重合体、ベンゾグアナミン重合体等の架橋性樹脂からなるスペーサが挙げられ、好ましくは、メラミン樹脂、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼンースチレン共重合体、ジビニルベンゼンーアクリルエステル共重合体、ジアリルフタレート等からなるスペーサである。

【0017】上記無機物からなるスペーサとしては、例えば、ケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、鉛ガラス、ソーダ石灰ガラス、アルミナ、アルミナシリケート等からなるスペーサが挙げられ、好ましくは、ケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス等からなるスペーサである。

【0018】上記着色されたスペーサとしては、例えば、上記有機物からなるスペーサが、カーボンブラック、分散染料、酸性染料、塩基性染料、金属酸化物等により処理されたもの；上記無機物からなるスペーサの表面に有機物の膜が形成され、高温で分解又は炭化されて着色されたものなどが挙げられる。なお、スペーサを形成する材質自体が色を有している場合には、着色せずにそのまま用いられてもよい。

【0019】上記スペーサの形状は、特に限定されず、例えば、真球状、楕円球状、円柱状等が挙げられる。上記真球状のスペーサの場合、その直径は、0.1~1000μmが好ましく、より好ましくは1~100μmである。

【0020】上記楕円球状のスペーサの場合、その短径は、0.1~1000μmが好ましく、より好ましくは1~100μmであり、その長径対短径の比は、1~10が好ましく、より好ましくは1~5である。上記円柱状のスペーサの場合、その上下底面の直径は、0.5~1000μmが好ましく、より好ましくは3~100μmであり、円柱の高さ対直径の比は、1~50が好ましく、より好ましくは1~10である。

【0021】前記シランカップリング剤を溶解させる溶剤としては、シランカップリング剤を溶解でき、且つ、シランカップリング剤と反応する活性水素を有していないものが好ましく、例えば、ベンゼン、トルエン、キレン等の芳香族系溶剤；ヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカン等の脂肪族系溶剤などが挙げられる。

【0022】なお、シランカップリング剤がアルコキシ基を有する場合、ハロゲン原子を有する場合に比べて反応性が低いため、溶剤として、例えば、エタノール、プロパン、ブタノール等の炭素数2以上のアルコールが用いられてもよく、該アルコールに水が添加された混合溶剤が用いられてもよい。

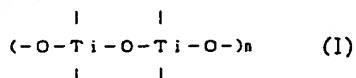
【0023】上記溶剤の使用量は、スペーサ1重量部に対して1~100重量部が好ましく、より好ましくは3~20重量部である。上記スペーサを、シランカップリング剤が溶剤中に溶解して得られた溶液に浸漬した後加熱乾燥させるときの加熱温度は、60~250℃が好ましく、より好ましくは80~180℃であり、そのときの加熱時間は、30分~10時間が好ましく、より好ましくは1~3時間である。

【0024】上記スペーサとその表面に形成されるシランカップリング剤の薄膜との接着性を上げるために、及び比較的薄いシランカップリング剤の薄膜をスペーサの表面に均一に形成するために、スペーサとシランカップリング剤の被膜との間にチタン酸化物層が設けられてもよい。

【0025】上記チタン酸化物層を形成する方法としては、例えば、有機チタネート化合物を溶剤中に溶解させて溶液を得、得られた溶液をスペーサの表面に塗布した後、チタン酸化物層を形成させる方法が挙げられる。上記チタン酸化物層は、スペーサの表面に塗布された有機チタネート化合物が、空気中の湿分と反応し、加水分解されて下記に表す構造を形成するものと推測される。

【0026】

【化1】



(式中、nは、正の整数を示す。)

【0027】上記有機チタネート化合物としては、例えば、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブロトキシチタン、テラペントキシチタン、テトラヘキソキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、テトラデシルアルコキシチタン、テトラステアロキシチタン、ジプロポキシビス(トリエタノールアミナト)チタン、ジヒドロキシビス(ラクタト)チタン、チタニウム(アセチルアセトナト)チタン、ジブトキシビス(トリエタノールアミナト)チタン等が使用される。

【0028】上記有機チタネート化合物を溶解させる溶剤としては、例えば、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、トリクレン等が挙げられる。上記有機チタネート化合物をスペーサの表面に塗布する方法としては、例えば、有機チタネート化合物が溶解した溶液中にスペーサを浸漬させ、十分に混合しながら溶剤を蒸発させる方法が挙げられる。溶剤を蒸発させた後、60~150℃で加熱することが好ましい。

【0029】スペーサの表面に形成されるチタン酸化物層の重量は、少なくなるとスペーサとシランカップリング剤の薄膜との接着性が低下し、多くなるとスペーサの

電気抵抗が低下するため、チタン換算重量で、スペーサの表面積1m²当たり0.01~500mgが好ましく、より好ましくは0.1~100mgである。

【0030】請求項2記載の発明は、下記一般式(1)及び(2)で表されるシランカップリング剤からなる薄膜により表面が被膜されてなる液晶表示素子用スペーサである。



(但し、R¹は、1~5デバイのダイポールモーメントを有する基を表し、Xは、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。)



(但し、R²は、炭素数1~20の炭化水素基を表し、Xは、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。)

【0031】上記一般式(1)で表されるシランカップリング剤としては、例えば、請求項1記載の発明の説明において示したシランカップリング剤が挙げられる。上記一般式(2)で表されるシランカップリング剤の式中R²で表される炭化水素基は、液晶分子が液晶表示素子用スペーサの表面に対して垂直に配向するのを促進させるものであるが、その炭素数は、大きくなると炭化水素基の部分が曲がり易くなつて効果が小さくなり工業的にも製造しにくいため、1~20に限定される。

【0032】上記一般式(2)で表されるシランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリブロキシシラン、ベンチルトリメトキシシラン、ベンチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、プロピルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよいし併用されてもよい。

【0033】請求項3記載の発明の液晶表示素子は、請求項1又は2記載の液晶表示素子用スペーサを有する。上記液晶表示素子は、図4に表されるものであり、例えば、以下のようにして作製される。まず、一対の透明基

板10の対向する面にそれぞれ、絶縁膜11（例えばSiO₂膜）を形成し、それぞれの上記基板の絶縁膜11上に透明導電膜12（例えばITO膜）をフォトリソグラフィーによりバーニングして形成する。上記のそれぞれの基板の透明導電膜12上にポリイミド膜等の配向膜13を形成する。次に、上記基板上の配向膜13上に上述の本発明の液晶表示素子用スペーサ9を散布する。液晶表示素子用スペーサ9の散布密度は、有機物からなるコア粒子を含有する液晶表示素子用スペーサの場合、50～200個/mm²が好ましく、無機物からなるコア粒子を含有する液晶表示素子用スペーサの場合、10～100個/mm²が好ましい。その後、これらの基板を周縁部をシール剤14を介して貼り合わせ、次いで、液晶8を上記基板間の空セルに注入することにより液晶セルを作成する。得られた液晶セルに適当な配線を施すことにより、液晶表示素子15が得られる。

【0034】

【作用】液晶表示素子用スペーサにおいて、その表面に、1～5デバイのダイポールモーメントを有する基を持つシランカップリング剤の薄膜が形成する機構の模式を図1に表す。まず、シランカップリング剤1のハロゲン原子および/またはアルコキシ基が加水分解されて置換シラノール2が生成する。ここで、Yは1～5デバイのダイポールモーメントを有する基を表す。次に、置換シラノール2が縮合して縮合体3を形成する。縮合体3の水酸基は、スペーサ4またはスペーサ4の表面に形成されたチタン酸化物層の表面の水酸基と水素結合することにより水素結合体5を形成する。最後に水素結合体5を加熱処理することにより、水素結合体5はSi-O結合になり、強固に結合されて結合体6を形成する。従つて、スペーサ4の表面にシランカップリング剤由来の薄膜が形成されることになる。

【0035】このようにして形成された液晶表示素子用スペーサ9の表面部分のシランカップリング剤由来の薄膜が、液晶分子と液晶表示素子用スペーサ9との界面において、液晶分子を垂直配向させる機構を図2に表す。即ち、液晶表示素子用スペーサ9の外周の薄膜に存在する1～5デバイのダイポールモーメントを有する基7のダイポールと、その基7の周辺に存在する液晶分子8のダイポールの間に静電的な相互作用が生じ、その結果、液晶表示素子用スペーサ9と液晶分子8の界面において液晶分子8が垂直配向するものと推定される。

【0036】また、スペーサの表面に一定のダイポールモーメントを有する基をもつシランカップリング剤及び疎水性の炭化水素基をもつシランカップリング剤が塗布されてなる液晶表示素子用スペーサでは、図3に表す疎水性の炭化水素基7'によりダイポールモーメントを有する基への水分子の配位が抑制され、液晶分子8の垂直配向が促進されるものと推定される。

【0037】更に、液晶表示素子用スペーサをアルコー

ルを含有する水性分散媒に分散させて電極基板上に散布するときは、液晶表示素子用スペーサがより均一に電極基板上に散布される。その理由は、液晶表示素子用スペーサの表面に形成されたシランカップリング剤の薄膜の炭化水素基と、水性分散媒中のアルコールの炭化水素基との間に親和力が作用し、その結果、液晶表示素子用スペーサの表面がアルコールの分子で覆われた状態となり、親和性が発現し、水性分散媒に分散しやすくなるからであると推定される。

【0038】

【実施例】次に、本発明の実施例を説明する。

(1) 電極基板の作製

一対の透明ガラス板（300mm×300mm）の一面にそれぞれCVD法によりSiO₂膜を蒸着し、更に、該SiO₂膜上に透明導電膜ITOをスパッタリング法にて全面に形成し、通常のフォトリソグラフィーによりバーニングを行った。

【0039】上記両方の透明ガラス板のITO膜上に、オフセット法によりポリイミド中間体（LP-64「東

レ社製」）を印刷し、280℃で2時間焼成することによりポリイミド配向膜を形成した。その後、このポリイミド配向膜と液晶分子とが接したときに、この液晶分子のツイスト角が240°となるような方向にポリイミド配向膜のラビングを行って電極基板を得た。

【0040】実施例1

2-アセトキシエチルトリクロロシラン（2-アセトキシエチル基のダイポールモーメント1.7デバイ）0.2gをトルエン50mlに溶解して得られた溶液に、ジペンタエリスリトールヘキサクリレート50重量部及びジビニルベンゼン50重量部を重合して得られた、平均粒径6.48μm、標準偏差0.36μmの有機高分子スペーサ10gを浸漬して混合液を得た。得られた混合液を、55℃の水浴中で攪拌しながら1時間加温した後濾過して得られた残渣を120℃の乾燥器中で1時間加熱して、ダイポールモーメントを有する液晶表示素子用スペーサを得た。

【0041】得られた液晶表示素子用スペーサを、120個/mm²の密度で上記電極基板上に散布した後、この電極基板の周縁部にシール印刷を行った。シール剤としては一液型エポキシ樹脂（ストラクトボンド「三井東圧化学社製」）を用いた。

【0042】こうして準備された二枚の電極基板を各々の対向するシール印刷部分が接するようにして密着させて貼り合わせ、180℃で1時間加熱加圧することによりシール剤を硬化させた。次いで、常法により液晶を上記電極基板のセルの間隙に注入することにより液晶表示素子を得た。

【0043】得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察

されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0044】実施例2

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりに3-シアノプロピルトリクロロシラン(3-シアノプロピル基のダイポールモーメント3.9デバイ)を用いた以外は実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0045】実施例3

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりにヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン(ヘプタデカフルオロ基のダイポールモーメント2.2デバイ)を用いた以外は実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0046】実施例4

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりにトリエトキシプロピル-p-ニトロベンズアミド(トリエトキシプロピル基のダイポールモーメント4.1デバイ)を用い、トルエンの代わりにエタノール/水(9:1容量比)混合溶剤を用いた以外は実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0047】実施例5

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりに2-[2-(トリクロロシリル)エチル]ビリジン(2-(2-トリクロロシリル)エチル基のダイポールモーメント2.2デバイ)を用いた以外は実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0048】実施例6

テトラブロキシチタン0.35gを50mlのn-ヘキサンに溶解させて溶液を得、得られた溶液に実施例1で使用したスペーサ粒子を加えてよく攪拌した後、n-ヘキサンを蒸発させ、80°Cで1時間加熱処理し、次い

で、これを乳鉢を用いて充分に粉碎することにより、チタン酸化物層が表面に形成されたスペーサを得た。得られたチタン酸化物層が表面に形成されたスペーサを用いた以外は実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0049】比較例1

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりにN-メチル-3-アミノプロピルトリクロロシラン(N-メチル-3-アミノプロピル基のダイポールモーメント0.55デバイ)を用いた以外は実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が多数観察され、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が殆ど起こっていないことが確認された。

【0050】実施例7

有機高分子スペーサの代わりに平均粒径6.50μm、標準偏差0.19μmのシリカよりなるスペーサを用い、30個/mm²の密度で電極基板上に散布した以外は実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0051】実施例8

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりに3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(3-グリシドキシプロピル基のダイポールモーメント1.9デバイ)を用い、トルエンの代わりにエタノール/水(9:1容量比)混合溶剤を用いた以外は実施例6と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0052】実施例9

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりに3-シアノブチルトリクロロシラン(3-シアノブチル基のダイポールモーメント3.8デバイ)を用いた以外は実施例6と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表

示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0053】実施例10

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりにノナフルオロヘキシルトリクロロシラン（ノナフルオロヘキシル基のダイポールモーメント1.5デバイ）を用いた以外は実施例6と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が多数観察され、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が殆ど起こっていないことが確認された。

【0054】比較例2

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりにプロ

ピルトリクロロシラン（プロピル基のダイポールモーメント0.5デバイ）を用いた以外は実施例6と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が多数観察され、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が殆ど起こっていないことが確認された。

【0055】なお、実施例1～10、並びに、比較例1及び2において使用したダイポールモーメントを有するシランカップリング剤と、得られた液晶表示素子におけるディスクリネーション線の有無とを表1に示した。

【0056】

【表1】

	シランカップリング剤 (ダイポールモーメント有り)										ディスクリ ネーション 線の有無
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
実 施 例	1	○									無
	2		○								無
	3		○								無
	4			○							無
	5				○						無
	6	◎									無
	7	◎*									無
比較 例	8					◎					無
	9						◎				無
	10							◎			無
比較 例	1							○			有
	2								○		有

A: 2-アセトキシエチルトリクロロシラン
B: ナノプロピルトリクロロシラン
C: ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン
D: ヘリエトキシブチルトリクロロシラン
E: 2-(2-(トリクロロシリル)エチル)ビリジン
F: 2-(トリクロロシリル)エチルトリメチキシシラン
G: 2-(トリクロロシリル)エチルトリクロロシラン
H: ノナフルオロヘキシルトリクロロビルトリクロロシラン
I: ノナメチルトリクロロシラン
J: ノプロピルトリクロロシラン
○: スペーサにチタン酸化物層無し
◎: スペーサにチタン酸化物層有り
*: シリカからなるスペーサ使用

【0057】実施例11

2-アセトキシエチルトリクロロシラン（2-アセトキシエチル基のダイポールモーメント1.7デバイ）0.2g、エチルトリクロロシラン0.1g、オクタデシルトリクロロシラン0.1gをトルエン50mlに溶解して得られた溶液に、平均粒径6.48μm、標準偏差0.36μmのジベンタエリスリトールヘキサアクリレート50重量部及びジビニルベンゼン50重量部を重合して得られた有機高分子スペーサ10gを浸漬して混合

液を得た。得られた混合液を、55℃の水浴中で攪拌しながら1時間加温した後濾過して得られた残渣を120℃の乾燥器中で1時間加熱して、ダイポールモーメント及び疎水基を有する液晶表示素子用スペーサを得た。

【0058】得られた液晶表示素子用スペーサを、水/エタノール混合溶媒（容量比9/1）1リットルに30gの割合で添加して分散液を得、得られた分散液を120個/mm²の密度で上記電極基板上に散布した後、この50電極基板の周縁部にシール印刷を行った。シール剤とし

ては一液型エポキシ樹脂（ストラクトボンド「三井東圧化学社製」）を用いた。

【0059】こうして準備された二枚の電極基板を各々の対向するシール印刷部分が接するようにして密着させて貼り合わせ、180℃で1時間加熱加圧することによりシール剤を硬化させた。次いで、常法により液晶を上記電極基板のセルの間隙に注入することにより液晶表示素子を得た。

【0060】得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づく明点及び暗点（ディスクリネーション線）が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0061】実施例12

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりに3-シアノプロピルトリクロロシラン（3-シアノプロピル基のダイポールモーメント3.9デバイ）を用い、エチルトリクロロシラン及びオクタデシルトリクロロシランの代わりにオクチルトリクロロシランを用いた以外は実施例11と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0062】実施例13

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりにヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン（ヘプタデカフルオロ基のダイポールモーメント2.2デバイ）を用いた以外は実施例11と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0063】実施例14

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりにトリエトキシプロピル-p-ニトロベンズアミド（トリエトキシプロピル基のダイポールモーメント4.1デバイ）を用い、エチルトリクロロシランの代わりにエチルトリメトキシシランを用い、オクタデシルトリクロロシランの代わりにオクタデシルトリメトキシシランを用いた以外は実施例11と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0064】実施例15

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりに2-[2-(トリクロロシリル)エチル]ビリジン（2-(2-トリクロロシリル)エチル基のダイポールモーメント2.2デバイ）を用いた以外は実施例11と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0065】実施例16

テトラブトキシチタン0.35gを50mlのn-ヘキサンに溶解させて溶液を得、得られた溶液に実施例11で使用したスペーサ粒子を加えてよく攪拌した後、n-ヘキサンを蒸発させ、80℃で1時間加熱処理し、次いで、これを乳鉢を用いて充分に粉碎することにより、チタン酸化物層が表面に形成されたスペーサを得た。得られたチタン酸化物層が表面に形成されたスペーサを用いた以外は実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0066】比較例3

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりにN-メチル-3-アミノプロピルトリクロロシラン（N-メチル-3-アミノプロピル基のダイポールモーメント0.55デバイ）を用いた以外は実施例11と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が多数観察され、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が殆ど起こっていないことが確認された。

【0067】実施例17

有機高分子スペーサの代わりに平均粒径6.50μm、標準偏差0.19μmのシリカスペーサを用い、30個/mm²の密度で電極基板上に散布した以外は実施例11と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0068】実施例18

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりに3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（3-グリシドキシプロピル基のダイポールモーメント1.9デバイ）を用い、エチルトリクロロシランの代わりにエチル

トリメトキシシランを用い、オクタデシルトリクロロシランの代わりにオクタデシルトリメトキシシランを用い、トルエンの代わりにエタノール／水（容量比9／1）混合溶剤を用いた以外は実施例16と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0069】実施例19

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりに3-シアノブチルトリクロロシラン（3-シアノブチル基のダイポールモーメント3.8デバイ）を用いた以外は実施例16と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0070】実施例20

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりにノナフルオロヘキシルトリクロロシラン（ノナフルオロヘキシル基のダイポールモーメント1.5デバイ）を用いた

以外は実施例16と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が全く観察されず、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0071】比較例4

2-アセトキシエチルトリクロロシランの代わりにプロピルトリクロロシラン（プロピル基のダイポールモーメント0.5デバイ）を用いた以外は実施例16と同様にして液晶表示素子を得た。得られた液晶表示素子は、点灯作動時に液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面での液晶分子の異常配向に基づくディスクリネーション線が多数観察され、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面で液晶分子の垂直配向が殆ど起こっていないことが確認された。

【0072】なお、実施例11～20、並びに、比較例3及び4において使用したダイポールモーメントを有するシランカップリング剤と、得られた液晶表示素子におけるディスクリネーション線の有無とを表2に示し、併用した疎水性の炭化水素基を有するシランカップリング剤を表3に示した。

【0073】

【表2】

	シランカップリング剤 (ダイポールモーメント有り)										ディスクリ ネーション 線の有無
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
実 験 例	11	○									無
	12	○									無
	13		○								無
	14			○							無
	15				○						無
	16	◎									無
	17	◎*									無
	18				◎						無
	19					◎					無
	20						◎				無
比較 例	3						○				有
	4						◎				有

A : 2-アセトキシエチルトリクロロシラン
 B : 3-シアノプロピルトリクロロシラン
 C : ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン
 D : トリエトキシフルオロビル-ア-ニトロベンズアミド
 E : 2-[(2-(トリクロロシリル)エチル]ビリジン
 F : 3-グリシドキシフルオロシリルメトキシシラン
 G : 3-シアノプロチルトリクロロシラン
 H : ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン
 I : ノーメチル-3-アミノブチルトリクロロシラン
 J : ブロピルトリクロロシラン
 ○ : スペーサにチタン酸化物層無し
 ◎ : スペーサにチタン酸化物層有り
 * : シリカからなるスペーサ使用

【0074】

[表3]

		シランカップリング剤 (疎水性の炭化水素基有り)
実 施 例	11	エチルトリクロロシラン オクタデシルトリクロロシラン
	12	オクチルトリクロロシラン
	13	エチルトリクロロシラン オクタデシルトリクロロシラン
	14	エチルトリメトキシシラン オクタデシルトリメトキシシラン
	15	エチルトリクロロシラン オクタデシルトリクロロシラン
	16	エチルトリクロロシラン オクタデシルトリクロロシラン
	17	エチルトリクロロシラン オクタデシルトリクロロシラン
	18	エチルトリメトキシシラン オクタデシルトリメトキシシラン
	19	エチルトリクロロシラン オクタデシルトリクロロシラン
	20	エチルトリクロロシラン オクタデシルトリクロロシラン
比較 例	3	エチルトリクロロシラン オクタデシルトリクロロシラン
	4	エチルトリクロロシラン オクタデシルトリクロロシラン

【0075】

【発明の効果】 上述の通り、本発明の液晶表示素子用スペーサを用いると、液晶分子を垂直配向させることができるので、液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面における液晶分子の異常配向を防止することができる。したがって、この液晶表示素子用スペーサを用いた液晶表示素子は、点灯作動時にディスクリネーション線が全く発生せず、優れた表示品質を有する。

【0076】 また、本発明の液晶表示素子用スペーサを、アルコールを含有する水性分散媒に分散させて電極基板上に散布すると、より均一にスペーサを電極基板上

に形成することができ、非常に優れた表示品質を有する液晶表示素子を得ることができる。そして、この水性分散媒はフレオン系分散媒に比べ無害であるため、環境を汚染することができない。

【0077】

【図面の簡単な説明】

【図1】 液晶表示素子用スペーサの表面にシランカップリング剤の薄膜が形成される機構を表す模式図である。

【図2】 液晶分子と液晶表示素子用スペーサとの界面において、液晶分子の垂直配向が促進される機構を表す模式図である。

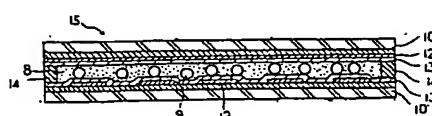
【図3】 液晶表示素子用スペーサの表面の、ダイポールモーメントを有する基及び疎水性炭化水素基により、液晶分子の垂直配向が促進される機構を表す模式図である。

【図4】 請求項3記載の発明の液晶表示素子の要部の断面図である。

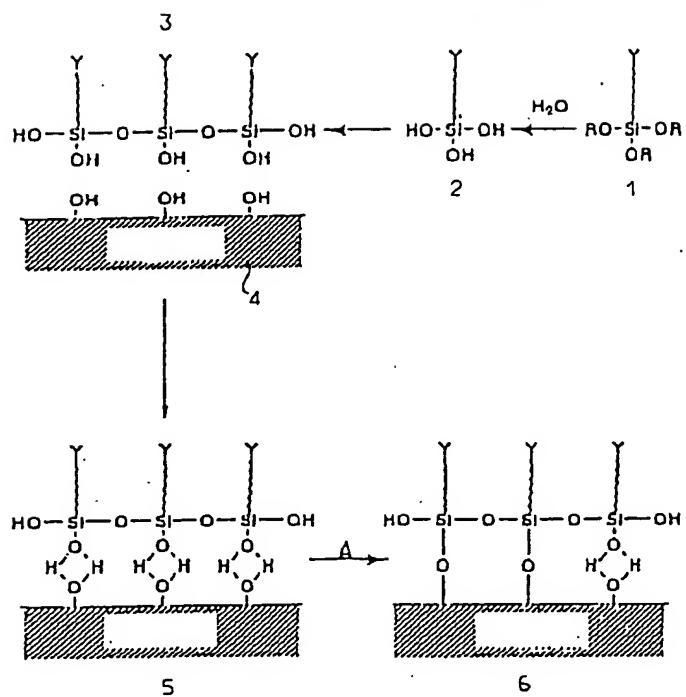
【符号の説明】

1	シランカップリング剤
2	置換シラノール
3	縮合体
4	スペーサ
5	水素結合体
6	結合体
7	ダイポールモーメントを有する基
7'	疎水性炭化水素基
8	液晶分子
9	液晶表示素子用スペーサ
10	透明基板
30	11 絶縁膜
	12 透明導電膜
	13 配向膜
	14 シール剤
	15 液晶表示素子

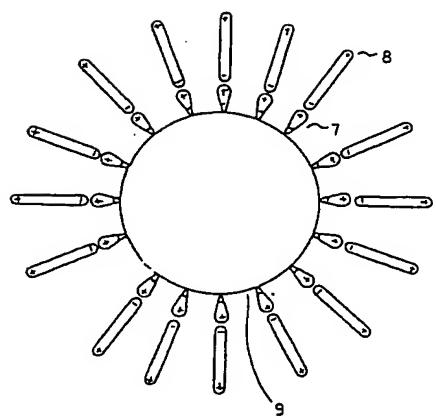
【図4】



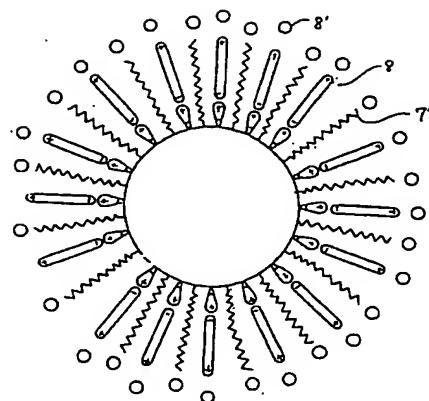
【図1】



【図2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.